

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008718

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
// H01M 6/16

(21)Application number : 2000-192566

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 27.06.2000

(72)Inventor : HIBARA AKIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte having a long service life and a secondary battery using this nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This electrolyte for lithium battery is composed of nonaqueous solvent including anhydride of sulfonic acid and carbonic acid and the electrolyte, and used for a nonaqueous electrolyte secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-8718
(P2002-8718A) ✓

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 4
4/02		4/02	D 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
// H 0 1 M 6/16		6/16	A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-192566 (P2000-192566)

(22) 出願日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池寿命に優れた非水電解液およびそれを用いた二次電池を提供する。

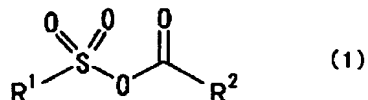
【解決手段】 スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とからなるリチウム電池用電解液。およびこの電解液を用いた非水電解液二次電池。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記一般式 (1) で表わされるスルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

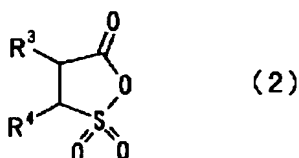
【化 1】



(式中 R¹ および R² は、同一であっても異なってもよく、炭素数 1～10 の有機基である。また、R¹ および R² は互いに結合していてもよい。)

【請求項 2】スルホン酸とカルボン酸の無水物が下記一般式 (2) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

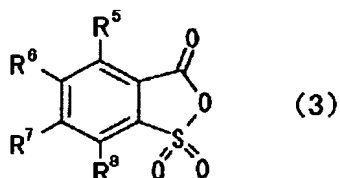
【化 2】



(式中 R³ および R⁴ は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン、または炭素数が 1～20、好ましくは炭素数 1～10 の有機基である。また、R³ および R⁴ が互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項 3】スルホン酸とカルボン酸の無水物が下記一般式 (3) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

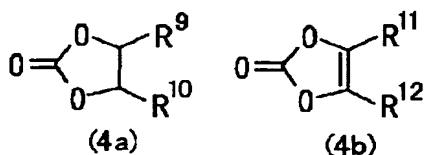
【化 3】



(式中 R⁵～R⁸ は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン、または炭素数 1～10 の有機基である。)

【請求項 4】前記の非水溶媒が、前記一般式 (1) で表される化合物と、一般式 (4 a) または (4 b) で表される環状炭酸エステルから選ばれた少なくとも 1 種および/または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解液。

【化 4】



2

(式 (4 a) または (4 b) 中、R⁹～R¹² は、同一であっても異なってもよく、水素原子、または炭素数 1～6 のアルキル基である。)

【請求項 5】前記一般式 (4 a) または (4 b) で表される環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、またはビニレンカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液。

【請求項 6】前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項 4 載の非水電解液。

【請求項 7】スルホン酸とカルボン酸の無水物が、非水溶媒全体に対して 0.05～2 重量%含まれていることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 8】非水溶媒中の前記一般式 (4 a) または (4 b) で表される環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの重量比が 15 : 85～55 : 45 であることを特徴とする請求項 4～6 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 9】電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 10】フッ化水素を実質的に含むことを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 11】請求項 1～10 のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

【請求項 12】負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウムまたはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、のいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、請求項 1～10 のいずれかに記載の非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】前記リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料が、X線解析で測定した (002) 面における面間隔距離 (d002) が、0.340 nm 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、充放電特性に優れた非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳細には、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含むリチウム二次電池に適した非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。

【0003】このような電池として非水電解液二次電池があり、その代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。それに用いられる非水溶媒として、誘電率の高いカーボネート化合物が知られており、各種カーボネート化合物の使用が提案されている。また電解液として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの前記高誘電率カーボネート化合物溶媒と、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 Li_2SiF_6 などの電解質を混合した溶液が用いられている。

【0004】一方で、電池の高容量化を目指して電極の研究も進められており、リチウムイオン二次電池の負極として、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が用いられている。特に黒鉛などの高結晶性炭素は、放電電位が平坦であるなどの特徴を有していることから、現在市販されているリチウムイオン二次電池の大半の負極として採用されている。

【0005】しかしながら、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いる場合、電解液用の非水溶媒として、凝固点の低い高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネートや、1,2-ブチレンカーボネートを用いると、初回充電時に溶媒の還元分解反応が起こり、活物質であるリチウムイオンの黒鉛への挿入反応が進行しにくくなり、その結果、初回の充放電効率の低下や、電池の負荷特性の低下が起こる。

【0006】このため、電解液に使用される高誘電率の非水溶媒として、常温で固体ではあるものの、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合することにより、非水溶媒の還元分解反応を抑える試みがなされている。さらに還元分解反応の抑制に加えて非水溶媒の粘度特性を改善するため、低粘度溶媒との組み合わせ方を工夫したり、様々な添加剤を加えたり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限することなどが提案されている。

【0007】これらの対策により、電池の充放電特性の向上が図られてきたが、さらに、例えば高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合の、微少な還元分解反応に起因する電池の負荷特性の低下や電池容量の低下を改善したり、また、低温特性をさらに向上する電解液が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、負極上での溶媒の分解反応が抑制され、高温保存を行なっても電池の負荷特性の劣化が抑制される電解液を提供することを目的とする。また、電池にすぐれた負荷特性及び低温特

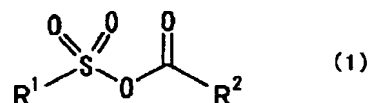
性を与える非水電解液の提供を目的とする。さらに、この非水電解液を含む二次電池の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表わされるスルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とからなる非水電解液を提供する。

【化5】

10

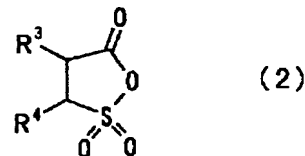


(式中 R^1 および R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数1~10の有機基である。また、 R^1 および R^2 は互いに結合していてもよい。)

【0010】前記スルホン酸とカルボン酸の無水物が下記一般式(2)で表わされる化合物である非水電解液は本発明の好ましい態様である。

【化6】

20

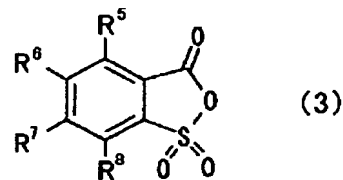


(式中 R^3 および R^4 は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン、または炭素数1~10の有機基である。)

【0011】前記スルホン酸とカルボン酸の無水物が下記一般式(3)で表わされる化合物である非水電解液は本発明の好ましい態様である。

【化7】

30

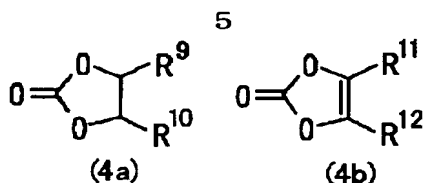


(式中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン、または炭素数1~10の有機基である。)

【0012】前記の非水溶媒が、前記スルホン酸とカルボン酸の無水物と、下記一般式(4a)または(4b)で表される環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルから選ばれた少なくとも1種を含むものである前記の非水電解液もまた本発明の好ましい態様である。

【化8】

50



(式(4a)または(4b)中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、同一であっても異なってもよく、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基である。)

【0013】また本発明は、前記の非水電解液を含む二次電池を提供する。

【0014】さらに本発明は、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウムまたはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、のいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、前記の非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池を提供する。

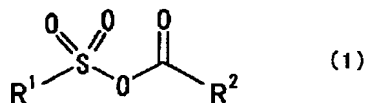
【0015】

【発明実施の具体的形態】本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた二次電池について具体的に説明する。本発明に係る非水電解液は、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と、電解質とからなっており、その各々について詳述する。

【0016】スルホン酸とカルボン酸の無水物

本発明で非水溶媒に含有させるスルホン酸とカルボン酸の無水物としては、一般式(1)に表わされる化合物が

【化9】



【0017】式(1)中、 R^1 および R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数1～10の有機基である。また、 R^1 および R^2 は互いに結合していてもよい。

【0018】有機基としては、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭化水素基、ヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素などが挙げられる。

【0019】上記炭素数1～10の有機基の具体例をあげると、炭化水素基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-メチレンプロピル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基

6

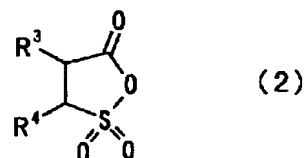
などのアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基などのアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基などのアルキニル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、エチニルフェニル基などのアリール基をあげることができる。

【0020】また、ハロゲン化炭化水素基として、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基などのハロゲン化アルキル基；フルオロビニルフェニル基、フルオロエチルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、クロロフェニル基などのハロゲン化アリール基を挙げることができる。

【0021】また、ヘテロ原子を含む炭化水素基もしくはヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基としてフルオロメトキシフェニル基、ジフルオロメトキシフェニル基などを例示することができる。

【0022】前記一般式(1)において R^1 および R^2 が結合した構造を有するスルホン酸とカルボン酸の無水物も好適に使用することができる。このような化合物の例として、以下の一般式(2)で表される化合物を例示することができる。

【化10】

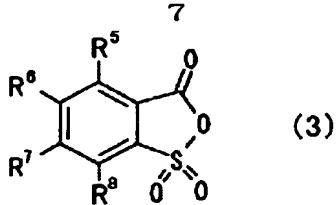


【0023】式中 R^3 および R^4 は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン、または炭素数が1～20、好ましくは炭素数1～10の有機基である。また、 R^3 および R^4 が互いに結合して環を形成していてもよい。有機基としては、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭化水素基、ヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素などが挙げられる。炭素数1～10の有機基の好ましい具体例としては、上記したのと同じ基を挙げることができる。

【0024】また、一般式(2)において、 R^3 および R^4 が更に結合して環を形成した構造を有するスルホン酸とカルボン酸の無水物も好適に使用することができる。このような構造を有するスルホン酸とカルボン酸の無水物の例として、下記一般式(3)で表される化合物を挙げることができる。

【0025】

【化11】



【0026】式(3)中、 $R^5 \sim R^8$ は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン、または炭素数が1～10の有機基を表わす。有機基としては、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭化水素基、ヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素等が挙げられる。炭素数1～10の有機基の好ましい具体例としては、上記したのと同じ基を挙げることができる。

【0027】以上例示した一般式(1)～(3)で表されるスルホン酸とカルボン酸の無水物において、該無水物の電解液への溶解性の点から、 $R^1 \sim R^8$ が炭素数3以下の置換基であることが望ましい。

【0028】一般式(1)～(3)で表されるスルホン酸とカルボン酸の無水物の具体的な例としては、ぎ酸メタンスルホン酸無水物、酢酸メタンスルホン酸無水物、トリフルオロ酢酸トリフルオロメタンスルホン酸無水物、トリフルオロ酢酸メタンスルホン酸無水物、酢酸トリフルオロメタンスルホン酸無水物、アクリル酸メタンスルホン酸無水物、アクリル酸トリフルオロメタンスルホン酸無水物、プロピオール酸メタンスルホン酸無水物、プロピオール酸トリフルオロメタンスルホン酸無水物、酢酸エチレンスルホン酸無水物、トリフルオロ酢酸エチレンスルホン酸無水物、酢酸エチンスルホン酸無水物、トリフルオロ酢酸エチンスルホン酸無水物、スルホ安息香酸無水物、フルオロスルホ安息香酸無水物、クロロ安息香酸無水物、ジフルオロスルホ安息香酸無水物、ジクロロスルホ安息香酸無水物、トリフルオロスルホ安息香酸無水物、テトラフルオロスルホ安息香酸無水物、メチルスルホ安息香酸無水物、ジメチルスルホ安息香酸無水物、トリメチルスルホ安息香酸無水物、エチルスルホ安息香酸無水物、プロピルスルホ安息香酸無水物、ビニルスルホ安息香酸無水物、エチニルスルホ安息香酸無水物、アリルスルホ安息香酸無水物、(トリフルオロメチル)スルホ安息香酸無水物、ジ(トリフルオロ)(メチル)スルホ安息香酸無水物、(トリフルオロメトキシ)スルホ安息香酸無水物、(フルオロ)(メチル)スルホ安息香酸無水物、(クロロ)(メチル)スルホ安息香酸無水物、(フルオロ)(メトキシ)スルホ安息香酸無水物、(クロロ)(メトキシ)スルホ安息香酸無水物、ジ(フルオロ)(メトキシ)スルホ安息香酸無水物、ジ(トリフルオロ)(メトキシ)スルホ安息香酸無水物、ジ(トリフルオロ)(ビニル)スルホ安息香酸無水物、(フルオロ)(ビニル)スルホ安息香酸無水物、ジ(トリフルオロ)(エチニル)スルホ安息香酸無水物、(フルオロ)

8

(エチニル)スルホ安息香酸無水物などを挙げることができる。以上に例示してきたカルボン酸とスルホン酸の無水物の中で、特に一般式(3)で表される無水物であるスルホ安息香酸の誘導体が好ましい。

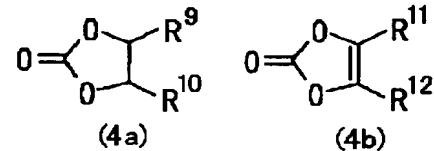
【0029】このようなスルホン酸とカルボン酸の無水物は、充電時における非水溶媒の還元分解反応を抑制する効果がある。

【0030】非水溶媒

本発明に係る非水電解液では、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒が使用される。

【0031】このような非水溶媒の好ましい例としては、下記一般式(4a)または(4b)で表される環状炭酸エステルから選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。

【化12】



(式(4a)または(4b)中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。)

【0032】この中でアルキル基としては、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基を例示することができる。

【0033】前記一般式(4a)または(4b)で表される環状炭酸エステルの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。

【0034】特に、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。電池寿命の向上を特に意図した場合は、特にエチレンカーボネートが好ましい。また、これら環状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0035】また、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含みうる他の非水溶媒として、鎖状炭酸エステルを挙げることができる。鎖状炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。特に、粘度が低い、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好適に使用される。これら鎖状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0036】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または

くは5:95~80:20、さらに好ましくは10:90~70:30、特に好ましくは15:85~55:45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができる為、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

【 0 0 4 3 】 本発明の非水電解液では、非水溶媒として、上記の非水溶媒以外に、通常電池用非水溶媒としても可能である。これら、含まれていてよい他の溶媒としては、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル；リン酸トリメチルなどのリン酸エステル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル；1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどの環状エーテル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトンなどの環状エステル；スルホランなどの環状スルホン；N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート；N-メチルピロリドンなどの環状アミド；N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-

10

20

30

40

50

メトキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アクリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル；4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体；4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体；4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；スルホラン、硫酸ジメチルなどのような含イオウ化合物；トリメチルリン酸、トリエチルリン酸などの含リン化合物；ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリブチル、ほう酸トリオクチル、ほう酸トリトリメチルシリル等の含ホウ素化合物；および下記一般式で表わされる化合物などを挙げることができる。

$$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{H}, \text{HO}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_b\text{H}, \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}, \text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_d\text{H}, \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_f\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_h\text{C}_6\text{H}_5$$

(Ph はフェニル基)、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_i\text{CO}\{\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_j\text{OCH}_3$ (前記の式中、 $a \sim f$ は5～250の整数、 $g \sim j$ は2～249の整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。)

【0044】本発明では、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒、好ましくはスルホン酸とカルボン酸の無水物と、前記一般式(2a)または(2b)で表される環状炭酸エステルおよび／または前記鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒により、電池の低温特性の向上が得られるが、溶媒の引火点の向上を目指す場合には、該非水溶媒に、上記で例示した溶媒のうち、特に、スルホラン、γブチロラクトン、メチルオキサゾリノン、リン酸トリエステルを混合することが望ましい。

【0045】具体的な溶媒の組み合わせとしては、エチ

レンカーボネートとスルホラン、エチレンカーボネートとガンマブチロラクトン、エチレンカーボネートとリン酸トリメチル、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとガンマブチロラクトンなどが例示される。

【0046】この場合は、スルホン酸とカルボン酸の無水物と、前記一般式(2a)または(2b)で表される環状炭酸エステルおよび／または前記鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒中における鎖状の炭酸エステルの使用量は、スルホン酸とカルボン酸の無水物、環状炭酸エステルおよび前記鎖状炭酸エステルの合計量に対して、重量比で20%以下とすることが望ましい。

【0047】非水電解液

本発明の非水電解液は、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とからなっており、例えば前述したスルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

【0048】電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 $\text{LiOSO}_2\text{R}^{13}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{14})(\text{SO}_2\text{R}^{15})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{16})(\text{SO}_2\text{R}^{17})(\text{SO}_2\text{R}^{18})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{19})(\text{SO}_2\text{OR}^{20})$ (ここで、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{20}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である)。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0049】これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiOSO}_2\text{R}^{13}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{14})(\text{SO}_2\text{R}^{15})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{16})(\text{SO}_2\text{R}^{17})(\text{SO}_2\text{R}^{18})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{19})(\text{SO}_2\text{OR}^{20})$ が好ましい。

【0050】このような電解質は、0.1～3モル／リットル、好ましくは0.5～2モル／リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0051】本発明における非水電解液は、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とを必須構成成分として含むが、必要に応じて他の添加剤等を加えてもよい。添加剤としては、先に例示した混合しても良い溶媒類の他に、フッ化水素などが挙げられる。

【0052】フッ化水素を添加剤に使用する場合は、電解液への添加方法は、直接、電解液にフッ化水素ガスを所定量吹き込む方法が挙げられる。また、本発明で使用するリチウム塩が LiPF_6 や LiBF_4 などのフッ素を含むリチウム塩である場合は、下記の式に示した水と電解質の反応を利用して、水を電解液に添加し、フッ化水素を発生させて、実質的に電解液中に存在させる方法を採用することもできる。 $\text{LiMF}_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiMF}_{n-2}$

$O + 2HF$ (ただし、Mは、P、Bなどを表し、 $M=P$ の時は $n=6$ 、 $M=B$ の時は $n=4$ である。)

【0053】水を電解液に添加し、間接的にHFを電解液中に生成させる場合、水1分子からHFがほぼ定量的に2分子生成するので、水の添加量は、所望のHF添加濃度にあわせて計算し添加する。具体的には、所望するHF量の0.45倍(重量比)の水を添加するのが好ましい。

【0054】電解質との反応を利用して、HFを発生させる化合物は、水以外にも酸性度の強いプロトン性化合物を使用できる。このような化合物として、具体的には、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを上げる事ができる。フッカ水素としての添加量は0.001~0.7wt%、好ましくは0.01~0.3wt%、さらに好ましくは0.02~0.2wt%である。

【0055】以上のような本発明に係る非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液としても用いることができる。

【0056】二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常、負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0057】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化スズ、酸化ニオブ、酸化バナジウム、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能なシリコンのいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などが用いられる。

【0058】負極活物質として、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d_{002})が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、密度が 1.70g/cm^3 以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0059】正極を構成する正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_{1-x}O_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセ

ン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属またはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。

【0060】セパレータは正極と負極を電氣的に絶縁しかつリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。多孔性膜としては微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィンやポリイミド、ポリフッ化ビニリデンが例示される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。本発明の電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用しても良い。

【0061】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したもののが共通して使用される。

【0062】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0063】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレス、またはアルミニウムの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0064】

【実施例】以下に実施例によって、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

【0065】(実施例1~4)

1. 電池の作製

<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を、 $EC:MEC=4:6$ (重量比)の割合で混合し、次にこの非水溶媒に対して、スルホ安息香酸無水物を、EC、MECおよ

ビスルホ安息香酸無水物の合計量に対して、スルホ安息香酸無水物がそれぞれ0.2重量%（実施例1）、0.5重量%（実施例2）、1重量%（実施例3）および2重量%（実施例4）となるように添加した。次に電解質である LiPF_6 を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル／リットルとなるように非水電解液を調製した。

【0066】＜負極の作製＞天然黒鉛（中越黒鉛社LF-18A）87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン（PVDF）13重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型し、これを14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110ミクロン、重量は20mg／ Φ 14mmであった。

【0067】＜ LiCoO_2 電極の作製＞ LiCoO_2 （本荘FMCエナジーシステムズ社製 HLC-21）90重量部と、導電剤の黒鉛6重量部及びアセチレンブラック1重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、 LiCoO_2 合剤スラリーを調製した。この LiCoO_2 合剤スラリーを厚さ20ミクロンのアルミ箔に塗布、乾燥させ、圧縮成型し、これを Φ 13mmにうちぬき、 LiCoO_2 電極を作製した。この LiCoO_2 合剤の厚さは90ミクロン、重量は35mg／ Φ 13mmであった。

【0068】＜電池の作製＞直径14mmの天然黒鉛電極、直径13mmの LiCoO_2 電極、厚さ25 μm 、直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを、ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、天然黒鉛電極セパレーター、 LiCoO_2 電極の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液0.03mlを注入し、アルミニウム製の板（厚さ1.2mm、直径16mm、およびバネを収納した。最後に、ポリプロピレン製のガasketを介して、電池缶蓋をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型電池を作製した。

【0069】2. 電池特性の測定

＜負荷特性指標＞前述のように作製したコイン電池を使用し、この電池を0.5mA定電流4.2V定電圧の条件で、4.2V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電し、その後、1mA定電流3.0V定電圧の条件で、3.0V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで放電した。次に、この電池を1mA定電流3.85V定電圧の条件で、3.85V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電した。その後、この電池を、60℃の恒温槽で24時間高温保持（エージングと

呼ぶ）を行なった。

【0070】高温保持後、1mAの定電流・定電圧条件で、終了条件を定電圧時の電流値0.05mAとして、4.2V～3.0Vの充放電を一回行ない放電容量を測定した（低負荷放電容量とする。）。次に、同様の条件で4.2Vに充電した後、10mA定電流、電池電圧が3.0Vになった時点で放電を終了する条件で放電を行い、放電容量を測定した（高負荷放電容量とする。）。そして、この時の低負荷放電容量に対する高負荷放電容量の比率をもとめ、「負荷特性指標」と定めた。

【0071】＜電池の抵抗＞また、上記高温保持後、放電開始から2分後の電池電圧の変化から、「電池の抵抗」を求めた。

【0072】＜残存率＞さらに、この電池を再度4.2Vに充電し充電容量を測定した後、60℃で7日間高温保存（「高温保存」と呼ぶ）を行い、高温保存後に3.0Vまで放電し残存容量を測定した。この時、電池の自己放電性を表わす指標として、充電容量に対する残存容量の割合を求め、これを「残存率」と名付けた。

【0073】＜高温保持後の負荷特性指標＞またさらに、この後にエージング時と同じ方法で「高温保持後の負荷特性指標」を測定した。

【0074】3. 測定結果

上記電気特性の測定結果を表1に示した。

【0075】（比較例1）実施例1における＜非水電解液の調製＞において、スルホ安息香酸無水物の添加を省略するほかは全く同様にして電池を作製し、電池特性を測定した。測定結果を表1に示した。

【0076】（実施例5および6）

＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を、EC：MEC＝4：6（重量比）の割合で混合し、次にこの非水溶媒に対して、スルホ安息香酸無水物を、EC、MECおよびスルホ安息香酸無水物の合計量に対して、スルホ安息香酸無水物がそれぞれ0.5重量%（実施例5）および1重量%（実施例6）となるように添加した。次に電解質である LiPF_6 を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル／リットルとなるように非水電解液を調製した。

【0077】得られた非水電解液に、フッ化水素が0.1重量%生成するように水分を添加し、電解液中でフッ化水素を生成させた。フッ化水素の定量は、水を添加して3日後にアルカリによる滴定で行なった。

【0078】このようにして得られた非水電解液を用いるほかは、実施例1とまったく同様にして、電池を作製し、電池特性を測定した。測定結果を表1に示した。

【0079】

【表1】

	添加剤		負荷特性指標		抵抗 Ω	残存率 %
	スルホン安息 香酸無水物 %	フッ化水素 %	高温保存 前 %	高温保存 後 %		
実施例 1	0.2	0	53	39	38	68
実施例 2	0.5	0	59	58	35	67
実施例 3	1	0	52	53	37	61
実施例 4	2	0	46	46	43	58
比較例 1	0	0	44	22	66	64
実施例 5	0.5	0.1	48	48	34	66
実施例 6	1	0.1	44	48	41	63

【0080】以上のように、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む電解液を使用することによって、保存後の負荷特性指標の低下を抑制し、電池抵抗を低くする事ができた。

【0081】

【発明の効果】本発明の非水電解液を使用することによって、高温保存を行なった後でも負荷特性の低下、電池抵抗の上昇を抑制された非水電解液二次電池を得ることができる。この非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の電解液として特に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H024 AA01 AA02 AA03 AA07 AA12
FF11 FF14 FF15 FF18 FF32
FF38 HH00 HH02 HH13
5H029 AJ02 AJ04 AK02 AK03 AK05
AK06 AK16 AK18 AL02 AL06
AL07 AL08 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ09 EJ11
HJ01 HJ02 HJ13
5H050 AA02 AA06 AA09 BA16 BA17
CA05 CA08 CA09 CA11 CA14
CA20 CA22 CA29 CB02 CB05
CB07 CB08 CB09 CB12 DA03
DA13 EA22 EA25 HA01 HA02
HA13